

**COLOR SENSOR**

**Publication number:** JP1282875

**Publication date:** 1989-11-14

**Inventor:** KURATA TETSUYUKI; TSUNODA MAKOTO; HIZUKA YUJI; MORIWAKI NORIMOTO

**Applicant:** MITSUBISHI ELECTRIC CORP

**Classification:**

- international: **H04N9/07; H01L31/10; H01L31/10; H04N9/07; H01L31/10; H01L31/10; (IPC1-7): H01L31/10; H04N9/07**

- european:

**Application number:** JP19880112219 19880509

**Priority number(s):** JP19880112219 19880509

**Report a data error here**

**Abstract of JP1282875**

**PURPOSE:** To dispense with a color filter and increase the degree of integration of optoelectric transducers made of organic material by laminating the transducers each serving also as a color filter.

**CONSTITUTION:** Four electrodes 1, 3, 5, 7, an inorganic semiconductor photoelectric conversion element 6, an organic pigment layers 2, 4 serving both as a color filter and a photoelectric conversion element are stacked. The element layers 2, 4, 6 and the electrodes 1, 3, 5 are anisotropically jointed while the element layers 2, 4, 6 and the electrodes 3, 5, 7 are isotropically jointed to make not only the element layers 2, 4, 6 to be of n, p, and n type (or p, n, p type) in this order but also the position function of the electrode materials 1, 3, 5, 7 to be small, large, small and large (or large, small, large and small) in this order. Further, as the organic pigment layers 2, 4, pigments which will generate a photoelectromotive force at parts (e.g., green and red) where their color spectra do not superimpose are selected. Outputs V1, V2, V3 of the respective element layers 2, 4, 6 according to the respective color components of a ray light incident from the electrode 1 side are taken out as -V1+V2-V3, V2-V3, -V3 from the electrodes 1, 3, 5, thereby allowing V1, V2, V3 to be obtained by calculation.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-282875

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)11月14日

H 01 L 31/10  
H 04 N 9/07D-7733-5F  
A-8725-5C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 カラーセンサ

⑯ 特 願 昭63-112219

⑰ 出 願 昭63(1988)5月9日

⑱ 発 明 者 蔵 田 哲 之 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内⑲ 発 明 者 角 田 誠 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内⑳ 発 明 者 肥 塚 裕 至 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内㉑ 発 明 者 森 脇 紀 元 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

㉒ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉓ 代 理 人 弁理士 早瀬 憲一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

カラーセンサ

## 2. 特許請求の範囲

(1) 入射光を複数種の色の領域に分光し、各色に対応する出力を取り出すカラーセンサにおいて、光電変換素子である無電半導体層上に、平板状で透光性の電極を介して光電変換能力を有する有機色素層を1層ないし2層積層してなることを特徴とするカラーセンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はカラーセンサに関し、特に入射光を複数種の色の領域に分光し、その出力を得ることのできる全可視光領域のカラーセンサに関するものである。

(従来技術)

従来、入射光を赤(R)、緑(G)、青(B)の3つの領域に分光した3成分の出力を得ることのできるRGB方式の全可視光領域のカラーセン

サとしては、フォトダイオードやCCDなどの光電変換素子と赤、緑、青の3色のカラーフィルタとを組み合わせたものが実用化されている。

第5図は従来のプレーナ型カラーセンサ素子の一例である(桑野幸徳;エレクトロニクス,昭和57年9月号PP.53-56)。図において、11はコート樹脂、12はリードフレーム、13は裏面電極、14はアモルファスシリコン、15は透明電導膜、16はガラス基板、17はカラーフィルタである。この例ではアモルファスシリコン14を光電変換素子として用いている。この素子の動作原理は赤(R)、緑(G)、青(B)の3色のカラーフィルタ17によって入射光の3色それぞれの成分を透過し、3個の光電変換素子によって電気信号に変換して3色に対応する出力を得るものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記の従来のRGB方式ではフォトダイオードなどの光検知素子が全ての色領域にわたって大きく変化しない感度波長特性を持っ

ていることが必要であり、素子1組についても3色のカラーフィルタ17に対応して3つの独立な素子が必要であることや、カラーフィルタ17と光検知素子を組み合わせるため素子の微細化においてはその位置調整が重要であり、製造工程も複雑で高コストになる等の問題点があった。

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、カラーフィルタを不用とし、さらに独立な3個の光電変換素子を必要とせず、積層構造とすることによって実効的に1素子分の面積でRGB3色の成分を取出し、微細化においても有利となるRGB方式のカラーセンサを得ることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

この発明に係るカラーセンサは、従来の無機半導体光電変換素子に、カラーフィルタを兼ねた有機材料を用いた光電変換素子を1層ないし2層積層したものである。

(作用)

本発明においては、光電変換材料に有機色素を

用いているので、特定の波長領域の光のみが吸収され、それ以外の波長領域の光は透過されることとなるため、カラーフィルタ効果によって透過された光だけが最下層の無機半導体光電変換素子で検知される。また、さらに有機色素をp型にするかn型にするかと、電極材料の仕事関数の大小とをうまく組み合わせることによって、各有機色素層の光が入射する側に光起電力を発生する異方接合を有するカラーフィルタを構成することができる。

(実施例)

以下、本発明の一実施例を図について説明する。

第1図は本発明の一実施例によるカラーセンサ素子の断面図である。図において、1は第1の電極、2は第1の有機色素層、3は第2の電極、4は第2の有機色素層、5は第3の電極、6は無機半導体層、7は第4の電極である。

第1及び第2の有機色素層2、4はそれぞれp型及びn型であって、それぞれの光起電力スペクトルは互いに重畳しない部分を有し、また第1及

び第3の電極材料1、5はそれぞれp型材料と異方接合を、n型材料と等方接合を形成するような仕事関数の小さい導電材料であり、第2の電極材料3はp型材料と等方接合を、n型材料と異方接合を形成するような仕事関数の大きい導電材料である。

あるいは第1及び第2の有機色素層2、4はそれぞれn型及びp型であって、それぞれの光起電力スペクトルは互いに重畳しない部分を有し、また第1及び第3の電極材料1、5はそれぞれp型材料と等方接合を、n型材料と異方接合を形成するような仕事関数の大きい導電材料であり、第2の電極材料3はp型材料と異方接合を、n型材料と等方接合を形成するような仕事関数の小さい導電材料である。

より詳細に説明すれば、本発明のカラーフィルタは、無機半導体光電変換素子上にカラーフィルタと光電変換素子を兼ねた電極と有機色素層とを交互に積層した構成になっており、光は第1の電極側から入射し、第1及び第2の有機色素層2、

4はそれぞれの光が入射する側の電極、即ち第1及び第2の電極1、3と光起電力を発生するような異方接合を形成し、かつ、その反対側の電極、即ち、第2、第3の電極3、5と等方接合を形成している。さらに第1及び第2の有機色素層2、4の光起電力を発生する感光波長域を赤(R)、緑(G)、青(B)のうち2色の領域に選ぶと各有機色素層からはRGB方式のうち2つの出力が得られる。この時、第1及び第2の有機色素層2、4とRGB3色との組み合わせは、各色素が感光波長域以外の光は透過するので、どのような組み合わせでも何等問題はない。この例で言えば、第1の有機色素層2で $\lambda_1$ の領域の光が吸収され、第2の有機色素層4で $\lambda_2$ の領域の光が吸収され、残った光として $\lambda_3$ の領域の光が無機半導体層6に入射することになる。このようにして光を3色のRGBの成分に分離することができる。最下層の無機半導体層6は大抵の場合全可視光領域に感度があるので、有機色素層2、4が赤、緑、青のどの2色の領域であっても問題はない。また、無

無機半導体層6での出力を取り出すためには無機半導体層6は光の入射側の電極、即ち第3の電極5と異方接合を形成していることが必要である。従って、第3の電極材料5が仕事関数の大きい材料であれば無機半導体層6はn型であることが必要であり、第3の電極材料5が仕事関数の小さい材料であれば無機半導体層6はp型であることが必要である。

上記のような構成をとるためには、有機色素層は第1の有機色素層2がp型であれば第2の有機色素層4がn型、あるいは第1の有機色素層2がn型であれば第2の有機色素層4がp型であることが必要である。光電変換機能を持つp型の有機色素としては例えば、メロシアン、フタロシアン、サフラニン、メチレンブルー、クロロフィル等があげられる。n型の有機色素としてはポルフィリン、ローダミンB、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットなどがあげられる。これら有機色素の中でも特に光起電力が大きく2種の有機色素で可視光全域を分けてカバーできるもの

がよく、中でも赤色の領域に感度を持つメタルフリーのフタロシアンやフタロシアンのFe, Co, Ni, Cu, Pb, Mg, Mn, Agなどの金属錯体(550~700nm)と、緑色の領域に感度を持つメロシアン色素(450~560nm)と、青色の領域に感度をもつテトラ(4-ビリジル)ポルフィリン(400~440nm)との組み合わせが最も優れている。これら有機色素は薄膜状に形成されるが、その形成方法は通常の溶媒キャスト法(スピンコート法、スプレーコート法等も含む)や真空蒸着法などであり、または、単独あるいは混合して高分子マトリックス中に化学的あるいは物理的手法でトラップして用いてもよい。

また、電極材料では、p型有機色素と異方接合を形成し、n型有機色素と等方接合を形成するような仕事関数の小さい導電材料として、Al, Inなどの金属や、SnO<sub>2</sub>, ITO, ZnOなどの金属酸化物が用いられる。一方、n型有機色素と異方接合を形成し、p型有機色素と等方接合を

形成するような仕事関数の大きい導電材料としてはAu, Cr, Pt, Ni, Tiなどの金属や、アクセプターをドーブした導電性高分子、例えばポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの中から単独あるいは組み合わせて用いられる。また、無機半導体層6と電極5, 7からなる光電変換素子部は従来からの方法で作製すればよい。

次に本発明のカラーセンサの動作原理を第1図を用いて説明する。

第1及び第2の有機色素2, 4がそれぞれn型、p型である場合は第1及び第2の有機色素がそれぞれp型及びn型である場合の極性を逆にした場合であり動作原理は同じであるから、ここでは第1及び第2の有機色素2, 4がそれぞれp型及びn型である場合について述べる。

今、第1及び第2の有機色素2, 4はそれぞれp型及びn型であり、その光起電力スペクトルはそれぞれ波長 $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ に極大を持ち、それぞれ赤、緑、青のいずれかの波長領域に対応しているもの

とする。一例として $\lambda_1$ は600~680nmの領域に、 $\lambda_2$ は500~600nmの領域にあるものとする。このときの様子を第3図に示す。図中、 $\lambda_3$ は400~500nmの青色の領域を示している。また、第3の電極材料5は第2のn型の有機色素層4と等方接合を形成するように選ばれているから仕事関数の小さい材料である。従って、無機半導体7はp型に選ぶ必要がある。

なお、このときの $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ とその光起電力発生波長領域の組み合わせはどのような組み合わせでもよく、本発明は上記動作説明の例に限定されるものではない。

このように本素子を構成したとき、本素子は従来より提案されている有機光電変換素子を直列に配置したものであることがわかる。即ち、第1及び第2の電極1, 3と第1の有機色素層2からなる部分は波長 $\lambda_1$ (赤色)の光に対して第1の電極1側に負の光起電力を生ずる。また、第2及び第3の電極3, 5と第2の有機色素層4からなる部分は波長 $\lambda_2$ (緑色)の光に対して第2の電極

3側に正の光起電力を生ずる。また、電極5、7と無機半導体層6からなる部分は全可視光に対して第3の電極5側に負の光起電力を生ずる。この様子を各光電変換素子をダイオードで置き換えた模式図で第3図に示す。

次に、この素子に第1の電極1側から種々の波長を含んだ光が入射する場合について説明する。入射光のうち波長 $\lambda$ 、近くの領域の光(赤色)は第1の有機色素層2によって吸収され、第1の電極1側に負の起電力 $V_1$  ( $V_1 > 0$ とする)が発生する。このとき、 $\lambda$ の領域以外の光は第1の有機色素層2を透過してほとんど減光することなく第2の有機色素層4に到達する。第2の有機色素層4に到達した光のうち波長 $\lambda$ 、近くの領域の光(緑色)は第2の有機色素層4で吸収され、第2の電極3と第3の電極5の間に第2の電極3側に正の光起電力 $V_2$  ( $V_2 > 0$ とする)が発生する。このとき、 $\lambda$ の領域以外の光は第2の有機色素層4を透過してほとんど減光することなく無機半導体層6に到達する。無機半導体層6に到達

した光は紫外光や赤外光を除けばほとんど波長 $\lambda$ 、近くの領域の光(青色)であり、無機半導体層6で吸収されて第3の電極5と第4の電極7の間に第3の電極5側に負の光起電力 $V_3$  ( $V_3 > 0$ とする)が発生する。このようにして入射光を赤(R)、緑(G)、青(B)の3つのRGB成分に分解してそれぞれの出力 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ を得ることが可能となる。

なお、上記実施例では有機色素層を2層用いてRGB3色に対応する出力が得られるようにしたが、有機色素層を1層だけ用いる構造にすると、1色と他の色を区別して出力が取り出すことができ、赤黒や青黒対応のセンサーが可能となる。また、その動作原理は上記実施例と全く同じである。

次に上記実施例のRGB成分に対応する出力 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ を外部に取り出す回路について述べる。第4図は出力を取り出す回路の一例を示す図であり、図において、第1図と同一符号は同一部分を示し、8、9、及び10はそれぞれオペアンプⅠ、オペアンプⅡ、及びオペアンプⅢである。

第4の電極7は接地し、共通電極とする。第1、第2及び第3の電極1、3、5はそれぞれオペアンプⅠ8、オペアンプⅡ9及びオペアンプⅢ10に入力し、第4の電極7との間の出力電圧を増幅して出力とする。今、オペアンプの増幅率を省略して考えれば、オペアンプⅠ8、オペアンプⅡ9及びオペアンプⅢ10の出力はそれぞれ $(-V_1 + V_2 - V_3)$ 、 $(V_2 - V_3)$ 及び $(-V_3)$ となり、これから演算により簡単に $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ を出力して取り出すことができる。

なお、出力を取り出す回路については種々の方式が考えられ、上記第4図の回路例はなんら本発明を制限するものではない。

以下、実験例にてさらに詳細に説明する。

#### <実験例1>

下部にオーミック電極を持つp型シリコン基板上にスパッタリング法でSnO<sub>2</sub>膜(面抵抗約200Ω/□)を形成し、さらにその上に5,10,15,20-テトラ(4-ビリジル)ポルフィリンのZn錯体を約700Åの厚さで真空蒸着し、さらにその

上にAuを透過率約70%(at550nm)になるように真空蒸着して、ついでフタロシアニンのN1錯体を約1000Åの厚さで真空蒸着し、最後にAlを半透明になるようにして真空蒸着してカラーセンサー1を得た。

#### <実験例2>

実験例1で用いた基板上にAlを透過率約60%(at550nm)になるように真空蒸着し、次いで5,10,15,20-テトラ(4-ビリジル)ポルフィリンのクロロホルム溶液をスピンコート法により膜厚約1000Åで形成し、さらにその上にAuを透過率約70%(at550nm)になるように真空蒸着し、その上にメロシアン色素(日本感光色素社製;NK-2045)を真空蒸着によって800Åの厚さに設け、最後にAlを半透明になるようにして真空蒸着してカラーセンサー2を得た。

#### <実験例3>

下部にオーミック電極をもつn型シリコン基板上にAuを透過率約70%(at550nm)になるように真空蒸着し、次いでメタルフリーのフタロ

シアニンを約1000Åの厚さで真空蒸着し、さらにAuを透過率約60% (at 550nm) になるように真空蒸着して、さらにその上にローダミンBのクロロホルム溶液をスピンコート法により膜厚約1000Åで形成し、さらにその上にAuを透過率約70% (at 550nm) になるように真空蒸着してカラーセンサ3を得た。

#### <物性測定例>

実験例1ないし実験例3で得たカラーセンサ1, 2, 3を第4図のように接続し、センサーの上方からそれぞれ光照射を行った。光照射は標準色票(JIS Z 8721-1964 準拠)にタングステンランプを照射し、その反射光を用いて行った。各センサーについて第4図のオペアンプのゲインを調節したところいずれのセンサーも再現性のよい3出力 $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ が得られた。

さらにカラーセンサ1~3をそれぞれシリコン系樹脂でモールドし、上記特性の経時変化を測定した。何れのカラーセンサも少なくとも4ヶ月間はほとんど経時変化は認められていない。

以上のように、上記実施例によれば積層型でRGB3色の成分の出力を得ることのできるフルカラーセンサが可能となる。また、積層化しているため、従来のプレーナ型RGBカラーセンサに比べて素子面積は単純にはその1/3で済み、カラーフィルタも必要としないため製造工程が簡単となり、さらに材料も安価な有機材料であるので低コストとなる。

#### (発明の効果)

以上のようにこの発明によれば、従来の無機半導体光変換素子にカラーフィルタを兼ねた有機材料を用いた光変換素子を1層ないし2層積層してカラーセンサを構成したので、カラーフィルタが不用で製造工程が簡単になり、装置が低コストで構成できる。さらに、素子を積層型に構成したので、装置の微細化、及び高集積化が図れるという効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例によるカラーセンサ素子の断面図、第2図は本発明の3種の有機色素

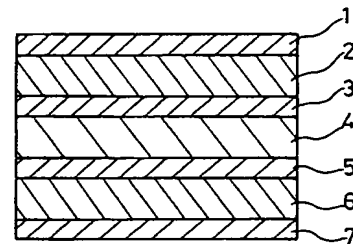
の光起電力スペクトルを示す図、第3図は本発明のカラーセンサ素子の等価回路を示す図、第4図は本発明のカラーセンサ素子のRGB出力を取り出すための回路の一例を示す図、第5図は従来のプレーナ型カラーセンサの断面図である。

図において、1は第1の電極、2は第1の有機色素層、3は第2の電極、4は第2の有機色素層、5は第3の電極、6は無機半導体層、7は第4の電極、8はオペアンプⅠ、9はオペアンプⅡ、10はオペアンプⅢ、11はコート樹脂、12はリードフレーム、13は裏面電極、14はアモルファスシリコン、15は透明電導膜、16はガラス基板、17はカラーフィルタである。

なお図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

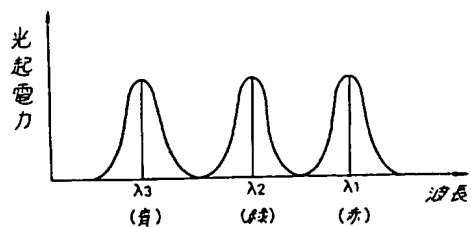
代理人 早 瀬 憲 一

第 1 図

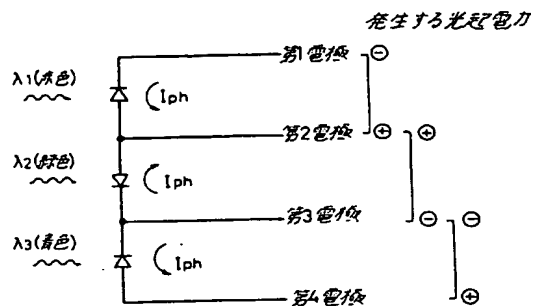


- 1: 第1の電極
- 2: 第1の有機色素層
- 3: 第2の電極
- 4: 第2の有機色素層
- 5: 第3の電極
- 6: 無機半導体層
- 7: 第4の電極

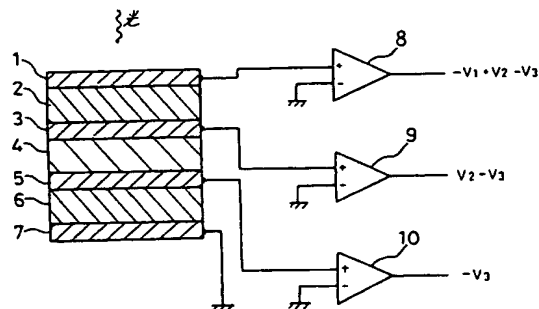
第 2 図



第 3 図

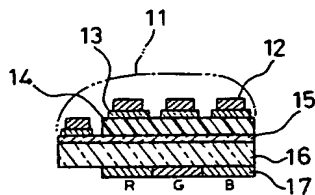


第 4 図



8: オペアンプⅠ  
9: オペアンプⅡ  
10: オペアンプⅢ

第 5 図



11: コート樹脂  
12: リードフレーム  
13: 表面電極  
14: アモルファスシリコン  
15: 透明電導膜  
16: ガラス基板  
17: カラーフィルタ